



特 許 願

昭和48年10月5日

特許庁長官 齋藤英雄殿

1. 発明の名称

アルミニウム電解製造に用いる電極

2. 発明者

住所 愛媛県新居浜市一宮町2丁目2番/33号  
氏名 山田 真二 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男  
電話 06-222-7897

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム電解製造に用いる電極

2. 特許請求の範囲

少なくとも溶融塩浴と接触する電極部を溶融塩に対して化学的耐久性を有しかつ電子伝導性を有する一般式  $XY_2Y'O_3$  (式中Xは二価または四価金属, YおよびY'は同じかまたは異なる三価または二価金属, Oは酸素原子を示し, かつXが二価金属の時はYおよびY'は三価金属, またXが四価金属の時はYおよびY'は二価金属から選ばれる) で示されるスピネル型構造酸化物, 一般式  $RM_2O_3$  (式中Rは一価, 二価または三価金属, Mは五価, 四価または三価金属, Oは酸素原子を示し, かつRが一価金属の時はMは五価金属, Rが二価の時はMは四価金属またRが三価金属の時はMは三価金属から選ばれる) で示されるペロブスカイト型構造酸化物またはこれらの混合物を約50重量%以上含む成分で構成してなるアルミニウムの電解製造に用いる電極

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-62114

④公開日 昭50.(1975) 5.28

②特願昭 48-1/2589

②出願日 昭48.(1973) 10.5

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 68/3 42

6535 42

6535 42

⑤日本分類

10 D122.4

10 D122

10 A231.03

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

C25C 3/12

C22B 21/00

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化アルミニウムを溶融塩電解することによりアルミニウムを製造するために用いる電極に関する。さらに詳細には電子伝導性酸化物系セラミックスで形成されたアルミニウムの電解製造に用いる電極, 特に陽極に関する。

アルミニウムとナトリウムとの複弗化物 ( $AlF_3 \cdot 0.8NaF$ ), 所謂水氷晶石の浴中に溶解さされた酸化アルミニウムを炭素陽極を用いて溶融塩電解し、アルミニウムを製造することは公知である。通常この電解は約900~1000℃で行なわれる。

炭素陽極を用いてアルミニウムを製造する場合は、酸化アルミニウムの分解によって生ずる酸素のために炭素陽極はアルミニウム1トンにつき、理論上は約880kg、実態は約400~450kg酸化消耗する。そのために電極の位置を常時調整して一定位置に保持しなければならず、また完全消耗する前に陽極を交換しなければならぬ等経済上または操業上の欠点を有している。

炭素陽極に於けるこのような欠点を克服する方法として近年種々の非消耗性陽極の開発が試みられている。例えば酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性陽極を用いる方法（英国特許第1,152,124号明細書）が知られている。しかし該方法は発生酸素を除去する装置を必要とし作業上の複雑性があるという不都合がある。また酸化錫を80重量%以上含む電子伝導性金属酸化物から成る陽極を用いる方法（英国特許第1,295,117号明細書）も提案されているが、この陽極は熔融塩に対する化学的耐久性が乏しいという欠点を有している。

本発明の目的は酸化アルミニウムの熔融塩電解用の酸素と反応しないかつ熔融塩に対して化学的耐久性を有する、所謂非消耗性電極を提供するにある。

本発明者らは酸化アルミニウムの熔融塩電解に用いる非消耗性電極を見い出すべく鋭意研究を行った結果、スピネル型またはペロブスカイト型構造酸化物は約900～1000℃の温度に於

いて優れた電子伝導性を有し、酸素発生に対して触媒作用を示し、しかも熔融塩に対して化学的耐久性を発揮することを見出し、アルミニウム電解用の非消耗性電極を確立するに至った。

すなわち、本発明は少なくとも熔融塩浴と接触する電極部を熔融塩に対して化学的耐久性を有し、かつ電子伝導性を有する一般式 $XY_2Y'O_4$ （式中Xは二価または四価金属、YおよびY'は同じかまたは異なる三価または二価金属、Oは酸素原子を示し、かつXが二価金属の時はYおよびY'は三価金属、またXが四価金属の時はYおよびY'は二価金属から選ばれる）で示されるスピネル型構造酸化物、一般式 $RM_2O_4$ （式中Rは一価、二価または三価金属、Mは五価、四価または三価金属、Oは酸素原子を示し、かつRが一価金属の時はMは五価金属、Rが二価金属の時はMは四価金属またRが三価金属の時はMは三価金属から選ばれる）で示されるペロブスカイト型構造酸化物またはこれらの混合物を約50重量%以上含む成分で構成してなるアルミニウムの

電解製造に用いる消耗性電極を提供するにある。

本発明の電極は少なくとも熔融塩と接触する電極部を一般 $XY_2Y'O_4$ （式中X、Y、Y'及びOは前記と同じ）で示されるスピネル型構造酸化物、一般式 $RM_2O_4$ （式中R、M及びOは前記と同じ）で示されるペロブスカイト型構造酸化物またはこれらの混合物から選ばれた電子伝導性酸化物系セラミックスを約50重量%以上含む成分で電極基体を被覆または電極全体を形成したものである。

通常、一般式 $XY_2Y'O_4$ で示されるスピネル型構造酸化物において、Xはバリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、鉛、銅、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等、特に銅、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等、の二価金属またはチタン、バナジウム、錫、ゲルマニウム等、特にチタン、バナジウム等、の四価金属、YおよびY'はアルミニウム、ガリウム、インジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、バナ

ジウム、ロジウム、ランタン、イットリウム等、特にインジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、ロジウム、ランタン等、の三価金属またはマグネシウム、亜鉛、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等、特に鉄、コバルト、ニッケル等、の二価金属が（但しXが二価金属の時はYおよびY'は三価金属またXが四価金属の時はYおよびY'は二価金属から選ばれる）また一般式 $RM_2O_4$ で示されるペロブスカイト型構造酸化物において、Rはリチウム、ナトリウム、カリウム等の一価金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、鉛等の二価金属、またはランタン、イットリウム、クロム、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の三価金属、Mはニオブ、タンタル等の五価金属、ジルコニウム、チタン、錫等の四価金属またはランタン、イットリウム、クロム、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の三価金属（但しRが一価金属の時はMは五価金属、Rが二価金属の時はMは四価金属、Rが三価金属の

時はMは三価金属から選ばれる)、特にR及びMが三価金属から成るペロブスカイト型構造酸化物、が使用される。

より具体的には $MgV_2O_7$ ,  $FeV_2O_7$ ,  $ZnV_2O_7$ ,  $MgCr_2O_7$ ,  $MnCr_2O_7$ ,  $FeCr_2O_7$ ,  $CoCr_2O_7$ ,  $NiCr_2O_7$ ,  $CuCr_2O_7$ ,  $ZnCr_2O_7$ ,  $CrCr_2O_7$ ,  $ZnMn_2O_7$ ,  $MnMn_2O_7$ ,  $MgFe_2O_7$ ,  $MnFe_2O_7$ ,  $CoFe_2O_7$ ,  $NiFe_2O_7$ ,  $CuFe_2O_7$ ,  $PbFe_2O_7$ ,  $FeAlFeO_4$ ,  $MgCo_2O_7$ ,  $CuCo_2O_7$ ,  $ZnCo_2O_7$ ,  $FeNi_2O_7$ ,  $MgRh_2O_7$ ,  $CoRh_2O_7$ ,  $CuRh_2O_7$ ,  $MnRh_2O_7$ ,  $NiRh_2O_7$ ,  $ZnRh_2O_7$ ,  $MgAl_2O_3$ ,  $SrAl_2O_3$ ,  $CrAl_2O_3$ ,  $MoAl_2O_3$ ,  $FeAl_2O_3$ ,  $CoAl_2O_3$ ,  $NiAl_2O_3$ ,  $CuAl_2O_3$ ,  $ZnAl_2O_3$ ,  $MgGa_2O_3$ ,  $ZnGa_2O_3$ ,  $CaGa_2O_3$ ,  $MgIn_2O_3$ ,  $MnIn_2O_3$ ,  $FeIn_2O_3$ ,  $CoIn_2O_3$ ,  $NiIn_2O_3$ ,  $MgFeAlO_4$ ,  $NiFeAlO_4$ ,  $CuLa_2O_3$ ,  $CoLa_2O_3$ ,  $NiLa_2O_3$ ,  $TiMg_2O_7$ ,  $TiMn_2O_7$ ,  $TiCo_2O_7$ ,  $TiFe_2O_7$ ,  $TiNi_2O_7$ ,  $TiZn_2O_7$ ,  $SrMg_2O_7$ ,  $SrZn_2O_7$ ,  $SrCo_2O_7$ ,  $VMg_2O_7$  (尚、 $MgAl_2O_3$ ,  $SrAl_2O_3$ ,  $TiMg_2O_7$  等の純粋スピネルは一般に電子伝導性が極めて小さく、電子伝導性材料となり難いが

これらに他の成分を添加すると良伝導性となすことができ、そしてこのようにして伝導性を付与したもので一般には $MgAl_2O_3$ と示すのが慣例であるので本発明はこの慣例に従って示した)等のスピネル型構造酸化物、 $LiNbO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $LaCrO_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $LaNiO_3$ ,  $LaYO_3$ ,  $YCrO_3$ ,  $LaCoO_3$  等のペロブスカイト型構造酸化物が挙げられる。

以上のようなスピネル型および/またはペロブスカイト型構造酸化物は電子伝導性であり、従来公知のイオン伝導性電極とは電気伝導形態が異なり、また酸化銅電極とは結晶構造が異なり全く新規な成分で構成された電極である。そしてかかる電子伝導性酸化物系セラミックスで造られた電極は電解条件下で優れた伝導性を示ししかも優れた耐腐性を与えるという顕著な効果を示す。

本発明の電極は前述のスピネル型構造酸化物、ペロブスカイト型構造酸化物またはこれらの混

合物約50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に80重量%以上、含む成分で少なくとも溶融塩と接触する電極部を構成したものである。

本発明の電極の製造に当り、電極の密度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐腐性、電気伝導度を向上させる為に電子伝導性酸化物系セラミックスには必要に応じてアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、白金類、希土類元素等の酸化物、炭化物、窒化物、硼化物、珪化物等を混合して用いることが出来るが、一般にそれらの含量が50重量%以上になると電気伝導度、耐腐性、耐酸化性等が低下するのでそれ以下量混合して用いられる。特に好ましいこれらの添加物としては、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄などの遷移金属酸化物または酸化ルテニウム、酸化パラジウム、酸化ロジウムなどの白金類酸化物、酸化イットリウム、酸化イットルビウム、酸化ネオジウムなどの希土類元素の酸化物あるいは窒化チタン、硼化チタン、珪化タングステン等が挙げられる。

電極の製造に用いられる電子伝導性酸化物系セラミックスの電気抵抗は電極の形状、すなわち被覆の厚さ等によって最適条件は異なるが、材質としては一般に導電率約 $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (1000℃において)以上のものが好ましく用いられる。

本発明の電極の被覆または形成用電子伝導性酸化物系セラミックスは電解槽の作業温度よりも高い融点、通常約1000℃以上の融点、好ましくは1200℃以上の融点を有するものが用いられる。

本発明の電極は例えばチタン、ニッケル、銅等の金属又は合金、炭素、黒鉛、チタンやモリブデンあるいはタングステンなどの金属の炭化物、窒化物、硼化物、珪化物等導電性材料でつくられた電極基体の表面に前記酸化物系セラミックスを含む成分の被覆を形成させた電極または前記酸化物系セラミックスを含む成分で全体を形成させた電極として用いることができる。前記電極基体表面への酸化物系セラミックスの被覆方法としてはスピネル型および/またはペ

ロブスカイ型構造酸化物を含む成分をフレイムスプレー、プラズマスプレーし、必要に応じて熱処理するかまたは電気メッキする方法、焼結によりスピネル型および／またはペロブスカイト型構造酸化物を形成し得る無機または有機金属化合物を塗布、浸漬、スプレー、熱分解蒸着せしめ、次いで焼結する方法、酸化によりスピネル型および／またはペロブスカイト型構造酸化物を形成し得る合金でつくられた電極基体若しくは該合金を被覆せしめた基体を酸化する方法等が適用である。もちろん電極基体に酸化物系セラミックスを被覆するに際しては、その間に白金酸化物などの中間層を設け酸化物系セラミックスと基体との密着性を向上させることもできる。

スピネル型および／またはペロブスカイト型構造酸化物は前述の金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩等の適切な組成の混合物を通常 500℃以上、好ましくは 800～2500℃の温度で焼成すること

によって好適に製造できる。また焼結は一般に高周波誘導加熱炉、抵抗加熱炉等で約 500℃以上、好ましくは 800～2500℃の温度、減圧、常圧または加圧下、好ましくは 50～1000  $\text{kg/cm}^2$  の圧力でホットプレスすることにより行なえばよい。

本発明の電極をアルミニウム電解に適用するに際して電極と導体との接続方法は特に制限されるものではなく慣用の手段を用いることができ、ネジ切り、溶接、鋳込み接続することもでき、またアルミニウム、錫、銅等の低融点金属、合金、金属化合物を介して接続することもできる。

以下図面により本発明の電極をアルミニウム製造用の陽極として用いる場合を説明する。

第1図は本発明の陽極の一例を示すものであり、

第1図に於て、導電バー1は電解温度以上の融点を有する例えば金属、合金、炭素、黒鉛等の導電性材料でつくられた陽極基体2中に埋め込まれている。陽極基体2の表面には適当な方

法により本発明に従う電子伝導性酸化物系セラミックスの被覆8が形成された陽極である。

第2図は本発明の陽極の他の例を示すものであり、第2図に於て、陽極4は本発明に従う電子伝導性酸化物系セラミックスで全体が形成されたものであり、これに導電バー1を埋め込んだ陽極である。

第8図は、本発明の陽極を電解槽中に配置し実際に電解を行なう場合の状態図を示す。電解槽は鋼製外殻、適当な絶縁材料で構成されたライニング5の内面に炭素質、炭化物、硼化物、本発明のセラミックの内張り6がなされている。内張り6の中には導電用バー7が埋め込まれる。熔融アルミニウム8は電解浴9の底部に沈積し、電解浴9の上面はクラスト10によって覆われている。導電バー1から吊下げられている本発明の陽極4は電解浴9中に設けられ、沈積アルミニウム面と適当な間隔をおいて設置されかつ導電バー1はブスバー11に作動的に連結されている。以上のように構成した電解槽に於て電

流を流すとアルミニウムが折出してくる。

尚、図に於いては陽極として使用する例を示したが本発明の電極はアルミニウム電解炉用陰極としても勿論使用できるものである。

本発明の電極は従来の炭素陽極に比較して次のような利点がある。すなわち、(1)本発明の新規電極は公知の炭素陽極のように消耗することがないのでその取換え期間を数ヶ月以上、通常 0.5～1年以上とすることが可能であり、電極の取換え回数を著しく低減させることができる。(2)炭素陽極のように酸化消耗することがないので陽極と折出アルミニウムの間の距離を調整する頻度を著しく減ずることができ、それにより、電解作業を簡単にし、生産費を減少させかつ作業員の誤操作を極力回避することができるというような顕著な利益が得られる。

## 実施例 1

酸化第二クロム 6.23 重量部、酸化第一コバルト 3.57 重量部及び酸化第一ニッケル 2 重量部からなる混合酸化物の粉末をボールミルで 15 時間乾式混合した後、ラバープレスで加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) 成形し、高周波誘導加熱炉で  $1800^\circ\text{C}$ 、2 時間焼結し、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  のスピネルを主成分とする電極を製造した。焼結された陽極は硬く緻密であり、導電率は  $1000^\circ\text{C}$  で  $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。次いでこの陽極に穴をあけ、銅を縛込むことによって白金のリード線を接合し電解用陽極を製造した。

飽和の酸化アルミニウムを含む  $950^\circ\text{C}$  に保持された氷晶石浴を上記方法で作られた陽極を用いて酸化アルミニウムを逐次添加しつつ電流 ( $1 \text{ A/cm}^2$ )、電圧  $5.7 \text{ V}$  で 3 ヶ月間連続的に電解をおこなった。分解電圧は  $2.2 \text{ V}$  で理論値  $2.1 \text{ V}$  ( $950^\circ\text{C}$ ) に近く過電圧は小さかった。また電流効率は  $95\%$  であり、電解後の陽極は全く腐食されていなかった。

圧プレス機で加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) 成形しシリコニット電気炉で  $1600^\circ\text{C}$ 、10 時間加熱焼結し  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  スピネルを主成分とする電極を製造した。焼結された陽極は硬く緻密であり導電率は  $1000^\circ\text{C}$  で  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。次いでこの陽極に金属錫を介して白金リード線をとることにより電解用陽極を製造した。

飽和の酸化アルミニウムを含む  $950^\circ\text{C}$  に保持された氷晶石浴を上記方法で作られた陽極を用いて酸化アルミニウムを逐次添加しつつ電流  $0.9 \text{ A/cm}^2$ 、電圧  $5.7 \text{ V}$  で 3 ヶ月間連続的に電解をおこなった。分解電圧は  $2.1 \text{ V}$  で理論分解電圧にほぼ一致し過電圧は非常に小さかった。また電流効率は約  $95\%$  で電解後の陽極は全く腐食されていなかった。

## 実施例 4

酸化ランタン 6.58 重量部、酸化第二ニッケル 3.37 重量部、酸化インジウム 0.5 重量部からなる混合物に少量の水を添加しボールミルで 24 時間

## 実施例 2

酸化ランタン 6.02 重量部、酸化第二クロム 3.39 重量部、炭酸ストロンチウム 5.9 重量部からなる混合粉末をボールミルで 15 時間乾式混合した後ラバープレスで加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) 成形し、高周波誘導加熱炉で  $1900^\circ\text{C}$ 、1 時間焼結し  $\text{LaCrO}_3$  のペロブスカイトを主成分とする電極を製造した。焼結された陽極は緻密で硬く導電率は  $1000^\circ\text{C}$  で  $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。次いでこの陽極に穴をあけ銅を縛込むことにより白金のリード線と接合し電解用陽極を製造した。

上記方法で作られた陽極を実施例 1 と同様の条件下に酸化アルミニウムの電解を 3 ヶ月間連続的に行なった。その結果分解電圧は  $2.2 \text{ V}$  であり、電流効率は  $95\%$  であり、電解後の陽極は全く腐食されていなかった。

## 実施例 3

酸化チタン 3.22 重量部、酸化鉄第一 6.45 重量部、酸化マンガン 3.3 重量部からなる混合酸化物の粉末をボールミルで 24 時間乾式混合した後油

湿式混合した後シリコニット電気炉で  $1600^\circ\text{C}$ 、10 時間加熱した。この焼成物を 200 メッシュ以下に粉砕した。次いでプラズマスプレー装置でチタン基体上にこの粉末を塗布した。このようにしてチタン基体上に  $\text{LaNiO}_3$  のペロブスカイト型酸化物を主体とする被覆を有する電解用陽極を製造した。

飽和の酸化アルミニウムを含む  $950^\circ\text{C}$  に保持された氷晶石浴を上記方法で作られた陽極を用いて酸化アルミニウムを逐次添加しつつ電流  $0.9 \text{ A/cm}^2$ 、電圧  $5.7 \text{ V}$  で 3 ヶ月間連続的に電解をおこなった。分解電圧は理論分解電圧にほぼ一致した。また電流効率は  $95\%$  であった。陽極被覆の腐食、剥離は全く認められなかった。

## 実施例 5

酸化リットリウム 2.0 重量部、酸化第二クロム 4.8 重量部、酸化第一コバルト 2.2 重量部、酸化第一ニッケル 1.0 重量部からなる混合酸化物の粉末をボールミルで 15 時間乾式混合した

後、ラバプレスで加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) 成形し、高周波誘導加熱炉で  $1800^\circ\text{C}$ 、2 時間焼結した。焼結物質をボールミルで 200 メッシュ以下に粉砕した。次にチタン基体に塩化パラジウムを含むアルカリ水溶液から  $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、10 分間の通電によりパラジウムメッキし、メッキ面を  $600^\circ\text{C}$  で 30 分酸化処理した。この酸化パラジウムの表面被覆を持つチタン基体にプラズマスプレー装置を用いて前述の  $\text{CoY}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{YCrO}_3$  等のスピネル及びペロブスカイト粉末を塗布し電解用陽極を製造した。

上記方法で作られた陽極を実施例 4 と同様の条件下に酸化アルミニウムの電解を 3 ケ月連続的に行なった。その結果、分解電圧は  $2.2 \text{ V}$  であり、電流効率は  $95\%$  であり、電解後の陽極は全く腐食、剝離がなかった。

#### 実施例 6

窒化チタニウム 14.0 重量部、酸化第二クロム 55.5 重量部、酸化第一コバルト 20.5 重量部、

陽極基体、3 は電子伝導性酸化物系セラミックスの被覆、4 は陽極、5 はライニング、6 は内張り、7 は導伝用バー、8 は溶融アルミニウム、9 は電解浴、10 はクラスト、11 はブスバーを示す。

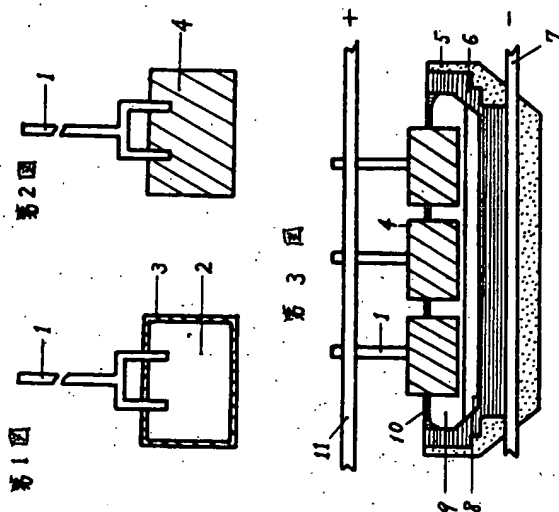
特開 昭50-62114 (B)

酸化第一ニッケル 10.0 重量部からなる混合酸化物をボールミルで 24 時間乾式混合し、ラバプレスで 3 図 5 のような形状に加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) 成形した。次いで高周波誘導加熱炉で  $1800^\circ\text{C}$ 、2 時間加熱焼結し、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  等のスピネルを主成分とする陰極を製造した。この焼結体に穴あけして銅を鋳込み、チタン棒と接合することによって電解用陰極を製造した。

飽和の酸化アルミニウムを含む  $950^\circ\text{C}$  に保持された氷晶石浴を上記で作られた陰極と、炭素陽極を用いて酸化アルミニウムを逐次添加しつつ電流  $1 \text{ A/cm}^2$ 、電圧  $4.7 \text{ V}$  で 3 ケ月連続的に陽極黒鉛を一定時間おきに交換しながら電解をおこなった。電解浴、溶融アルミニウムによる陰極の腐食は観測されなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は各々本発明の電極の一例を示し、第 3 図は本発明の電極を用いての電解状態を示す一例であり、図中 1 は導電バー、2 は



特開 昭50-62114 (7)

手続補正書(自発)

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 2/頁  
(2) 委任状 1通  
(3) 図面 1通

昭和48年11月29日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 愛媛県新居浜市星越町20番1号  
氏名 佐藤 孝 志 紀  
住所 愛媛県新居浜市一宮町2丁目3番753号  
氏名 佐藤 ノ 内 和 夫

1. 事件の表示

昭和48年 特許願第 112589 号

2. 発明の名称

アルミニウム電解製造に用いる電極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男

電話 住友化学工業株式会社(住友館) TEL 282-7097

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 第8頁第8行の「酸化ジルコニウム」を

「酸化ジルコニウム」と訂正する。

(2) 第10頁最下行～第11頁第1行の「ペロ

ブスカイ型」を「ペロブスカイト型」と訂正する。

(3) 第17頁第2行の「1600℃」を「1400℃」

と訂正する。

以上

手続補正書(自発)

昭和49年11月1日



特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和48年 特許願第 112589 号

2. 発明の名称

アルミニウム電解製造に用いる電極



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男

電話 住友化学工業株式会社(住友館) TEL 282-7097



## 5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

(1) 第1頁第4行～最下行の「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

(2) 第4頁第10～11行目の「YおよびY'は三価金属」の後に「(但し、Y=Y'=鉄の場合は除く)」を挿入する。

(3) 第5頁下より第4～5行目の「特にチタン、バナジウム等、」を「特に錫、ゲルマニウム等、」に訂正する。

(4) 第6頁第7行目の「YおよびY'は三価金属」の後に「(この場合Y=Y'=鉄は除く)」を挿入する。

(5) 第7頁第5行目の「 $\text{CrCr}_2\text{O}_4$ 」および同頁第6～7行目「 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{PbFe}_2\text{O}_4$ 」を削除する。

(6) 第7頁下より第3行目の「 $\text{VMg}_2\text{O}_4$ 」の後に「 $\text{CoMg}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiMg}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SnCu}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GeMg}_2\text{O}_4$ 、

れた陽極を用いて酸化アルミニウムを逐次添加しつつ電流1A/cm<sup>2</sup>、電圧5.0Vで3ヶ月間連続的に電解を行った。

分解電圧は2.2Vで理論分解電圧とはほぼ一致し、過電圧は非常に小さかった。また電流密度は9.5mA/cm<sup>2</sup>で電解後の陽極は全く腐食されていなかった。」

以上

特開昭50-62114(8)

$\text{GeCu}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GeZn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuIn}_2\text{O}_4$ 」を挿入する。

(7) 第8頁第8行目の「 $\text{YCrO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、」の後に「 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{YFeO}_3$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{Ymno}_3$ 」を挿入する。

(8) 第20頁第13行の「実施例6」の後に下記の「実施例7」を追加する。

「実施例7

酸化錫48.1重量部、酸化亜鉛44.8重量部、酸化銅5.1重量部からなる混合酸化物の粉末をボールミルで15時間乾式混合し、シリコニット電気炉で1200℃、24時間焼結し、 $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SnCu}_2\text{O}_4$ スピネル型構造酸化物を主成分とする陽極を製造した。焼結された陽極は硬く緻密であり導電率は1000℃で $2.5 \times 10^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

次いでこの陽極に金属錫を介して白金リード線をとることにより電解用陽極を製造した。

飽和の酸化アルミニウムを含む9.50℃に保持された氷晶石浴を上記方法で作ら

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも熔融塩浴と接触する電極部を熔融塩に対して化学的耐久性を有しかつ電子伝導性を有する一般式 $\text{XYO}_4$ （式中Xは二価または四価金属、YおよびY'は同じかまたは異なる三価または二価金属、Oは酸素原子を示し、かつXが二価金属の時はYおよびY'は三価金属（但し、Y=Y'=鉄の場合は除く）、またXが四価金属の時はYおよびY'は二価金属から選ばれる）で示されるスピネル型構造酸化物、一般式 $\text{RMO}_3$ （式中Rは一価、二価または三価金属、Mは五価、四価または三価金属、Oは酸素原子を示し、かつRが一価金属の時はMは五価金属、Rが二価の時はMは四価金属またRが三価金属の時はMは三価金属から選ばれる）で示されるペロブスカイト型構造酸化物またはこれらの混合物を約50重量%以上含む成分で構成してなるアルミニウムの電解製造に用いる電極。」